

SÉRIE A, N° 383.

N° D'ORDRE

1033.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Edouard DEFACQZ,

Préparateur à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DU TUNGSTÈNE ET DE SES COMPOSÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 janvier 1901, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY, *Président*,
DITTE, } *Examineurs*.
MOISSAN, }

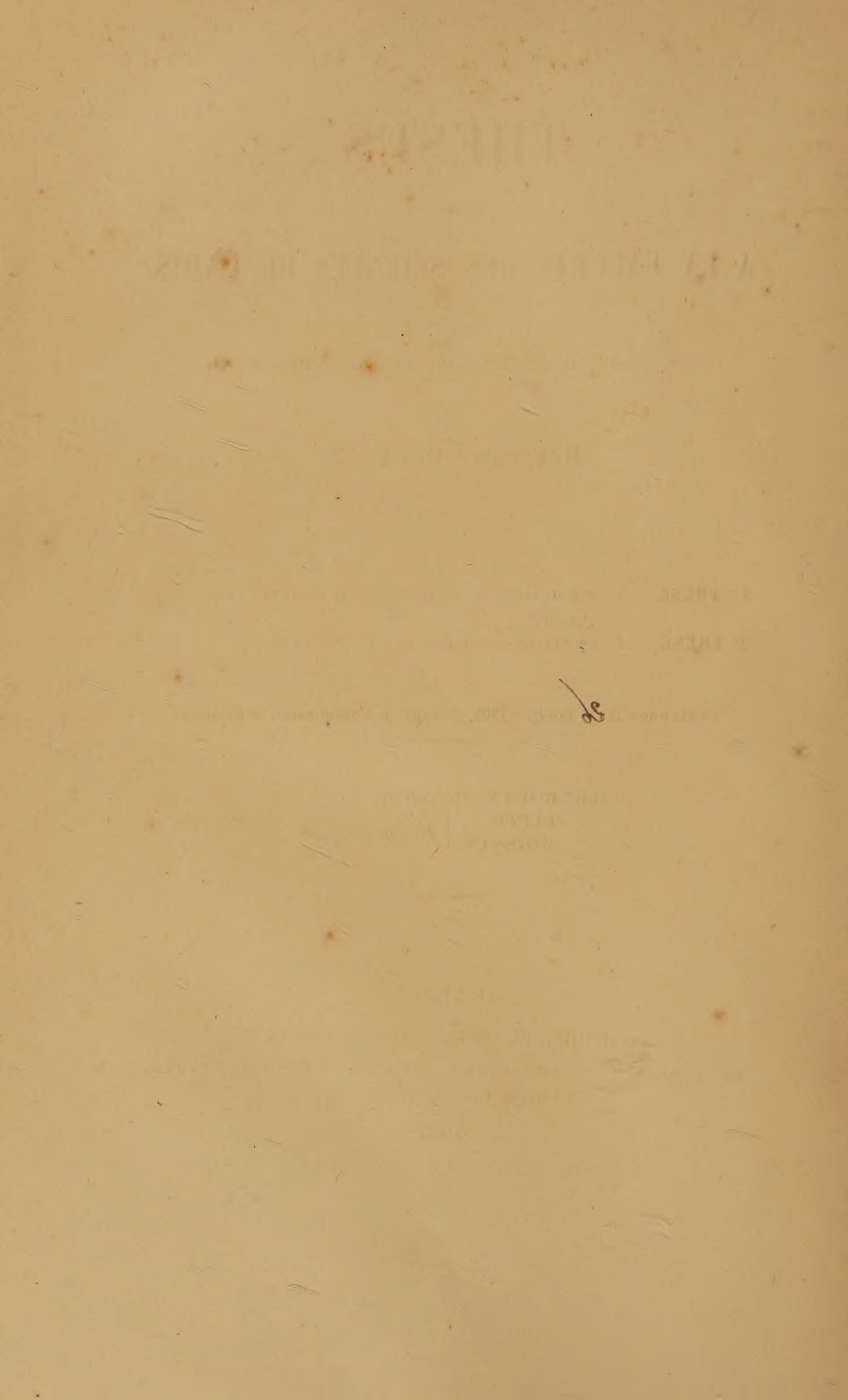
PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1901





THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Edouard DEFACQZ,

Préparateur à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DU TUNGSTÈNE ET DE SES
COMPOSÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le ²⁶ janvier 1901, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY, *Président.*

DITTE,

MOISSAN, } *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1901

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
Professeurs honoraires	HERMITE.	
	L. TROOST.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathéma- tique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supér.
	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
Professeurs.....	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
	MOISSAN.....	Chimie.
Professeurs adjoints..	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
	RIBAN.....	Chimie analytique.
	RAFFY.....	Analyse et Mécan.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	HAUG.....	Géologie.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	P. JANET.....	Physique (enseigne- ment P. C. N.).
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR HENRI MOISSAN,

MEMBRE DE L'INSTITUT,

Très respectueux hommage.

ED. DEFACQZ.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTIONS

A

L'ÉTUDE DU TUNGSTÈNE

ET DE SES COMPOSÉS.

INTRODUCTION.

GÉNÉRALITÉS.

Aussitôt qu'en 1781 Scheele, dans un minéral calcaire appelé *Tungstein* (*Schwerstein*), eut découvert un nouvel acide auquel il donna le nom d'*acide tungstique*, et que, deux années plus tard, les frères d'Elhuyart eurent reconnu dans un autre minéral, le *wolfram*, la présence du même composé, les travaux pour isoler le métal ou pour obtenir ses combinaisons devinrent rapidement très nombreux; ceux de Wöhler, Malagutti, Rose, von Borch, Winckler, Wright, Marignac, H. Debray, Margueritte; de MM. Riche, Blomstrand, Roscoe sont particulièrement importants.

D'après toutes ces recherches, les combinaisons de ce corps simple qui paraissent le moins étudiées sont les composés binaires; nous avons été frappé par la facile décomposition de son hexachlorure ⁽¹⁾ que, dans un magistral Mémoire, M. Roscoe nous a appris à préparer facilement pur.

(1) Sa décomposition en chlore et pentachlorure commence à 450°.

Nous avons donc d'abord entrepris l'étude complète des propriétés chimiques de ce composé; elles nous ont permis d'obtenir un certain nombre de combinaisons définies amorphes ou cristallisées qui font l'objet de ce travail.

Que M. le professeur Moissan, mon cher Maître, dans le laboratoire de qui ces recherches ont été effectuées, me permette de lui adresser, pour les conseils bienveillants et dévoués qu'il n'a cessé de me prodiguer, l'expression de ma sincère et profonde reconnaissance.

Nous exposerons ces recherches dans l'ordre suivant :

- CHAPITRE I. Métal et fonte.
- CHAPITRE II. Composés halogénés.
- CHAPITRE III. Composés sulfurés.
- CHAPITRE IV. Composés phosphorés.
- CHAPITRE V. Composés arséniés.
- CHAPITRE VI. Caractères analytiques.
- CONCLUSIONS.

CHAPITRE I.

MÉTAL ET FONTE.

Métal.

Historique. — Il faut remonter presque jusqu'à l'époque de la découverte de Scheele pour trouver les Mémoires relatant les premiers essais qui furent tentés pour isoler le tungstène métallique.

Le procédé alors employé consistait, et c'est assez naturel, à réduire l'acide tungstique, que l'on savait très bien préparer, par le charbon. Cette opération n'était guère facile; aussi quel luxe de précautions les frères d'Elhuyart ne prirent-ils pas pour empêcher toute oxydation extérieure : le mélange était placé dans un creuset en charbon entouré d'un creuset d'or, lui-même protégé par un creuset de terre; cinq quarts d'heure d'un violent feu de forge ne

suffisaient pas pour amener la réduction complète de l'oxyde.

Différents autres moyens ont, depuis, été mis en œuvre : l'action réductrice du sodium sur un chlorure ⁽¹⁾; réduction par l'hydrogène de l'acide tungstique ou mieux du tungstate acide de sodium; tous ces procédés donnent du métal en petite quantité; il est amorphe, quelquefois cristallin.

M. Riche ⁽²⁾ put le fondre, le premier, dans l'arc obtenu par 200 éléments Bunsen, mais une grande quantité de métal brûlait à l'air libre.

La véritable préparation du tungstène métallique est celle qui a été indiquée par M. Moissan ⁽³⁾, et qui consiste à affiner au four électrique, par l'acide tungstique, la fonte de tungstène préalablement obtenue en réduisant, toujours au four électrique, l'acide tungstique pur par le charbon de sucre; on obtient un métal fondu très pur.

Dans ces derniers temps, M. Hallopeau ⁽⁴⁾ a pu isoler, en petites quantités, il est vrai, du tungstène nettement cristallisé, par l'électrolyse du paratungstate de lithium.

Préparation. — Dans le cours de nos recherches sur le bisulfure de tungstène, pour nous assurer s'il existait un sous-sulfure, nous avons étudié avec un soin tout particulier l'action de la chaleur et de l'hydrogène; dans ce dernier cas, nous avons obtenu du métal.

Il suffit donc de chauffer, dans un courant de gaz hydrogène pur et sec, du bisulfure de tungstène préparé comme nous l'indiquerons plus loin.

Ce mode de formation donne un métal cristallin qui conserve, ce qui arrive souvent dans de semblables circon-

⁽¹⁾ WÖHLER et USLAR, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCIV, p. 255.

⁽²⁾ RICHE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. I, p. 9.

⁽³⁾ H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXIII, p. 13.

⁽⁴⁾ HALLOPEAU, *Thèse de Doctorat*, n^o 1006, p. 27.

stances, la forme du composé initial; il est en outre dans un très grand état de pureté; il ne contient pas traces de soufre.

Nous n'avons pas étudié les propriétés de ce métal, qui ont été complètement indiquées par M. Moissan.

Fonte.

La réduction de l'acide tungstique par le charbon au four à vent donne, à vrai dire, un métal légèrement carburé; mais la quantité de carbone augmente avec la température; aussi, lorsque l'on opère cette réduction au four électrique, on obtient de la fonte de tungstène.

C'est par ce procédé que M. Moissan ⁽¹⁾, le premier, la prépara fondue et en grande quantité.

Le wolfram étant un tungstate de fer et de manganèse dont les impuretés sont, sous différentes formes, de la silice et de la chaux, nous avons pensé répéter cette réduction sur le minerai même; la haute température du four électrique volatilise en effet le manganèse, la silice et sépare la chaux qui vient comme un laitier surnager au-dessus du métal fondu.

Nous avons employé pour cette opération du minerai de Zinwald (Bohème) dont l'analyse avait été préalablement faite sur un échantillon moyen prélevé avec soin.

Pour effectuer le dosage des différentes parties, nous avons attaqué le minerai par un mélange de carbonates de potassium et de sodium; après fusion tranquille de quinze à vingt minutes, on laisse refroidir et l'on reprend la masse par l'eau; on ajoute à la solution, que l'on a rendue acide par l'acide chlorhydrique, un peu d'alcool et l'on porte à l'ébullition; on évapore à sec au bain-marie deux ou trois fois en présence d'acide chlorhydrique concentré, puis finalement on porte à l'étuve à air à 125° en employant

(1) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1225.

les détails opératoires qui ont été indiqués par M. Moissan pour le dosage de la silice dans l'aluminium. On reprend par l'eau acidulée chlorhydrique, on filtre, on lave d'abord par décantation, puis sur le filtre, en se servant d'eau chargée d'azotate d'ammonium. Le fer, le manganèse, la chaux sont en solution; on les y dose par les méthodes connues; l'acide tungstique et la silice sont sur le filtre; on calcine ce précipité, on le reprend par le bisulfate de sodium pour en séparer la silice.

Ce procédé nous a fourni, pour l'échantillon moyen, les chiffres suivants :

	I.	II.
Tu O ³	71,76	72,17
Si O ²	1,69	1,93
Fe O	7,60	8,36
Mn O	16,30	15,50
Ca O	2,28	1,98

Préparation de la fonte. — 1° Ce minerai est alors mélangé de coke de pétrole ou de charbon de sucre dans les proportions suivantes :

Minerai.....	100 parties.
Coke de pétrole.....	14 »

On se sert d'un four électrique à creuset de M. Moissan et l'on chauffe de dix à douze minutes avec un courant de 950 à 1000 ampères sous 50 à 60 volts.

On obtient une masse métallique bien fondue et au-dessus une scorie qui s'en détache facilement.

Il s'est formé à la surface de séparation une petite quantité de carbure de calcium qui, à l'air, ne tarde pas à se déliter et à favoriser la séparation du métal et de la scorie.

2° Un autre procédé d'obtention nous a été fourni par l'action de la chaleur sur le bisulfure : Dans un four électrique à tube, on chauffe pendant cinq minutes, sous 1000 ampères et 50 volts, du bisulfure de tungstène; il se

décompose lentement, fond pour donner une fonte qui ne contient plus que de très petites quantités de soufre.

La partie métallique qui provient de la réduction du minerai est parfaitement fondue, sa cassure est à grain fin et sa dureté est semblable à celle de la fonte préparée par l'acide tungstique et le charbon; comme elle, elle brûle dans un courant de chlore et est attaquée avec incandescence par les mélanges très oxydants (azotate de potassium : 10 parties; carbonate de potassium sec : 2 parties).

On fait le dosage en traitant une partie finement pulvérisée par un mélange de 6 parties d'azotate et de 4 parties de carbonate de potassium en fusion; la masse blanche que l'on obtient indique déjà qu'il n'y a plus de manganèse; on reprend par l'eau et l'on continue comme nous l'avons indiqué plus haut pour le wolfram. Le carbone s'y dose en volatilissant le métal par un courant de chlore sec; le résidu est ensuite chauffé au rouge sombre dans l'hydrogène, puis finalement brûlé dans l'oxygène; l'acide carbonique formé est recueilli et pesé, on en déduit la quantité de carbone.

On trouve ainsi :

	I.	II.
Tu.....	92,53	92,65
Si.....	0,49	0,51
Fe.....	2,37	2,15
C total.....	5,21	4,96
	100,60	100,27

Quant à la scorie qui se trouvait à la partie supérieure, on en conduit l'analyse comme celle d'un silicate et l'on trouve que c'est de la chaux assez pure.

Le dosage de cette scorie donne les nombres suivants :

	I.	II.
Tu O ³	10,60	10,90
Si O ²	1,41	1,10
Fe ² O ³	4,35	4,10
Ca O.....	87,98	87,92

L'acide tungstique trouvé provient non seulement d'une petite quantité qui est combinée, mais surtout d'un peu de métal libre et divisé qui noircit la surface qui touche au culot.

Le temps de chauffe fait varier l'aspect et la composition de la fonte : lorsqu'on l'abaisse à huit minutes on trouve encore du manganèse (0,5 pour 100); le fer est en plus grande quantité (5 pour 100); mais il n'y a que peu de carbone.

CHAPITRE II.

COMPOSÉS HALOGÉNÉS.

I. — Chlorés.

Les connaissances que l'on possédait sur les composés chlorés du tungstène étaient assez confuses jusqu'aux travaux de Blomstrand ⁽¹⁾, en 1861. Plus tard, M. Roscoe ⁽²⁾ fixa le nombre de ces composés, leur véritable composition, leurs circonstances de formation, de dissociation, et les fit connaître dans un Mémoire qui restera comme un modèle remarquable de clarté et de précision; il y étudiait aussi quelques propriétés de ces corps : l'action de la chaleur, de l'hydrogène, de l'acide carbonique; il nous donnait leur degré de stabilité et pouvait alors nous faire prévoir quelques réactions par double décomposition; il indiquait qu'il existe quatre composés chlorés : $TuCl^6$, $TuCl^5$; $TuCl^4$, $TuCl^2$, et deux oxychlorures : $TuOCl^4$, TuO^2Cl^2 , il indiquait encore les propriétés physiques de l'hexachlorure pur, comment de petites quantités d'oxychlorure $TuOCl^4$ pouvaient changer son aspect et donner des différences très grandes sur son point de fusion; enfin il

(1) BLOMSTRAND, *Journ. für prakt. Chemie*, t. LXXII, p. 408; 1861.

(2) ROSCOE, *Chem. News*, t. XXV, p. 61.

mentionnait les précautions indispensables à prendre pour le préparer pur.

De cet hexachlorure il obtenait tous les autres, en chauffant soit dans l'hydrogène, soit dans l'acide carbonique, et à des températures variant de 350° à 500°, suivant le composé qu'il voulait obtenir; au rouge, sous l'action de l'hydrogène, il avait le métal.

C'était pour nous la combinaison cherchée : pouvant facilement se préparer pure et dont la pureté même nous était facilement vérifiable; devant bien se prêter à des actions à basses températures, pour nous donner des composés que nous savions, par expérience, impossibles à préparer directement.

Préparation. — Au début de ce travail, nous préparions l'hexachlorure en faisant agir le chlore sur le métal ou plus exactement sur la fonte obtenue par réduction de l'acide tungstique par le charbon au four électrique de M. Moissan; mais l'étude des propriétés du bisulfure nous a conduit à une autre préparation beaucoup plus commode et qui consiste à traiter avec les mêmes précautions le bisulfure par le chlore; la réaction s'effectue au-dessous du rouge sombre.

Dans un tube de verre, étiré à plusieurs endroits de manière à former des ampoules, on place 40^{gr} à 50^{gr} de bisulfure; une des extrémités est mise en communication avec un appareil à chlore, que l'on dessèche parfaitement, l'autre avec un ballon à long col tubulé, communiquant lui-même avec des sécheurs.

L'air de l'appareil est chassé par le chlore et, quand ce dernier le remplit complètement, on chauffe; la réaction est très vive, l'hexachlorure formé vient se condenser dans la première ampoule près de la grille; le chlorure de soufre se condense plus loin, on le chasse jusque dans le matras; une faible élévation de température permet de séparer, de l'hexachlorure, l'oxychlorure

rouge qui se forme toujours en très petite quantité; on chauffe finalement l'ampoule contenant l'hexachlorure jusqu'à fusion.

Propriétés. — Préparé ainsi pur, ce composé s'abîme peu au contact de l'air; comme l'a indiqué M. Roscoe; nous avons vérifié qu'il ne contenait pas traces de soufre; son point de fusion a été trouvé identique à celui donné par ce savant.

Nous ajouterons aux propriétés données par les différents auteurs quelques actions nouvelles. Le gaz acide bromhydrique donne vers 300° le pentabromure; quand on fait agir le même hydracide liquide, en tube scellé, on n'obtient pas, comme on serait tenté de le croire, l'hexabromure, mais des chlorobromures de composition différente suivant la température à laquelle s'effectue cette action.

Le gaz iodhydrique sec donne le biiodure TuI^2 ; mais cette fois le même gaz liquéfié, en tube scellé, forme le tétraiodure TuI^4 . Avec l'hydrogène sulfuré gazeux, c'est également le bisulfure que l'on obtient; si ce gaz est employé liquide et en tube scellé, il donne naissance à un chlorosulfure.

L'hydrogène phosphoré gazeux forme le phosphure correspondant TuP^2 de même que l'hydrogène arsénié, l'arséniure $TuAs^2$; ce dernier gaz, liquéfié, donne un chloroarséniure.

II. — Bromés.

Les composés du brome connus sont :

Pentabromure	$TuBr^5$
Bibromure.....	$TuBr^2$

et deux oxybromures :

Oxydibromure.....	$TuOBr^4$
Dioxybromure.....	TuO^2Br^2

Ces différents composés ont été étudiés successivement

par von Borch ⁽¹⁾, M. Riche ⁽²⁾, Blomstrand ⁽³⁾ et enfin M. Roscoe ⁽⁴⁾.

La méthode la plus généralement employée consistait à faire passer des vapeurs de brome sur du métal provenant de la réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène; outre qu'il est difficile d'obtenir, par ce procédé, du métal absolument privé d'oxyde, la réaction ne s'effectue qu'au rouge sombre, et comme à cette température les composés perbromés sont facilement dissociables il se forme souvent un mélange de bromures; on obtient alors à la fois le penta et le dibromure avec un peu d'oxybromures quelques soins que l'on prenne.

Il était donc nécessaire, pour obtenir seul le composé le plus bromé, de trouver une réaction permettant de le préparer au-dessous du rouge sombre. Ainsi que nous l'avons déjà dit: d'une part, la facile décomposition de l'hexachlorure vers 350°, et, d'autre part, la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique, nous conduisaient à étudier l'action de l'acide bromhydrique sur ce composé.

PENTABROMURE, $TuBr^5$.

Préparation. — On dispose dans un tube de verre une nacelle contenant l'hexachlorure pur et l'on fait passer un courant d'acide bromhydrique gazeux sec; lorsque l'air est entièrement chassé de l'appareil on chauffe doucement de manière à atteindre 300°; la réaction se manifeste vers 250°; quelques vapeurs brunes apparaissent, mais ne tardent pas à se condenser; le produit contenu dans la nacelle fond, puis se volatilise pour former à peu de distance de beaux cristaux foncés à reflets verdâtres; le

(1) VON BORCH, *Jahresb. für* 1851, p. 344.

(2) RICHE, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. L, p. 5.

(3) BLOMSTRAND, *loc. cit.*

(4) ROSCOE, *loc. cit.*

brome libre est entraîné par l'excès d'acide bromhydrique et par l'acide chlorhydrique formé.

Si l'on opère au-dessous de 300° la réaction est rapide; le contenu de la nacelle se volatilise promptement; une poudre cristalline s'est sublimée loin de la partie chauffée. Analysé, ce produit contient encore du chlore; sa composition moyenne est :

Tu.....	35,11	pour 100
Br.....	63,02	»
Cl.....	2,42	»
	100,55	

Si l'on ne chauffe qu'à 250° , le production de bromure s'effectue très lentement, les causes d'oxydation augmentent, on trouve dans l'intérieur du tube une masse poudreuse cristalline brunâtre avec quelques cristaux en aiguilles; cette matière ne contient pas de chlore, sa composition varie légèrement; on trouve :

Tu.....	31,8	33,85
Br.....	65,7	63,78
	97,5	97,63

c'est du pentabromure contenant de petites quantités d'oxybromures.

Au-dessous de 250° , les produits obtenus contiennent beaucoup de chlore.

Propriétés. — Le pentabromure de tungstène préparé par cette méthode est cristallisé en belles aiguilles rassemblées rappelant les feuilles de fougère. Il fond à 250° (Roscoe); il est fortement hygroscopique, fumant à l'air, facilement décomposable sous l'action de l'humidité, en donnant l'oxyde bleu de tungstène; il est soluble dans un grand nombre de liquides : le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le bromoforme, l'alcool absolu, l'éther, l'essence de térébenthine, la benzine; ces solvants doivent

être absolument anhydres, on obtient sans cela des colorations ou des précipités dus à la formation de l'oxyde bleu.

M. Roscoe, qui avait, ainsi que nous l'avons déjà dit, préparé directement ce composé, a montré que l'hydrogène commençait à le réduire à 350° et que dans un bain de chlorure de zinc il se formait du bibromure.

L'air ou l'oxygène le décompose pour donner un mélange d'oxybromures et d'acide tungstique.

Le chlore régénère sans incandescence l'hexachlorure vers le point de fusion du pentabromure; le soufre et le phosphore réagissent facilement pour former du sulfure et du phosphure.

L'eau à froid donne un précipité d'oxyde bleu, et une partie de ce précipité qui est très ténu reste assez longtemps en suspension et lui donne une coloration rouge violacé; à chaud, il se forme de suite un précipité jaune d'acide tungstique.

Les hydracides réagissent différemment s'ils sont en solution ou gazeux: l'acide fluorhydrique à 40 pour 100 dissout entièrement à froid le pentabromure; sa solution est incolore; l'acide chlorhydrique agit de même en donnant une magnifique solution bleue⁽¹⁾; étendu, ce dernier agit comme le ferait l'eau; l'acide bromhydrique gazeux sec n'a aucune action jusqu'à 400° , le gaz iodhydrique sec vers cette température donne le biiodure.

L'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré gazeux vers leur température de décomposition réagissent pour donner respectivement un sulfure et un phosphure.

Dans un courant de gaz carbonique le pentabromure se volatilise.

Les acides azotique et sulfurique n'ont pas la même action s'ils sont employés concentrés ou étendus: le premier transforme rapidement le pentabromure en acide

(¹) Oxyde bleu en solution dans les hydracides concentrés.

tungstique; le second concentré ne donne rien, étendu il agit comme l'eau.

Les alcalis même en solution étendue le dissolvent rapidement; les azotates, les carbonates alcalins ou leur mélange ainsi que le bisulfate fondu réagissent avec une très grande énergie.

Analyse. — Nous avons fait l'analyse de ce composé en nous basant sur sa facile décomposition par l'eau en acide bromhydrique qui reste en solution et acide tungstique qui se précipite; nous exposerons les détails de cette méthode au Chapitre suivant.

Nous avons trouvé :

	I.	II.	III.	Calculé pour Tu Br ⁵ .
Tu.....	31,80	32,74	31,73	31,51
Br.....	66,93	67,42	»	68,49

III. — Chlorobromures.

L'acide bromhydrique gazeux donne donc sur l'hexachlorure, ainsi que nous venons de le voir, vers 300°, non pas le composé correspondant, mais le pentabromure.

L'hexabromure est décomposé à cette température comme l'hexachlorure commence à l'être vers 400°; il était donc nécessaire de faire réagir ces corps à une température plus basse.

Nous avons démontré dans le Chapitre précédent que vers 200° la double décomposition entre l'hexachlorure et l'acide bromhydrique gazeux était incomplète; nous avons alors fait agir sur l'hexachlorure, en tube scellé, l'acide bromhydrique liquéfié.

Nous avons opéré de la manière suivante : On disposait dans un tube de cristal, fermé à une de ses extrémités, de 30^{cm} à 40^{cm} de long et de 4^{mm} à 5^{mm} de diamètre intérieur et assez épais, 4^{gr} à 5^{gr} d'hexachlorure pur; sa partie supérieure était surmontée d'un dispositif en verre analogue

à celui d'un flacon Durand; on reliait ces deux parties par une bague de caoutchouc épais; le tube qui amenait le gaz plongeait jusque vers le fond; l'autre était mis en communication avec des absorbeurs par l'intermédiaire de sécheurs.

Lorsque l'appareil était rempli de gaz bromhydrique, on refroidissait le tube de cristal au moyen d'acide carbonique solide et d'acétone jusque vers -80° , le gaz se liquéfie; quand on en a de 5°C à 6°C , on arrête l'opération et l'on scelle le tube à la lampe.

On devrait obtenir vraisemblablement dans ces conditions l'hexabromure; il n'en est malheureusement rien, et les composés formés sont des chlorobromures de formules différentes suivant les températures auxquelles on porte les tubes scellés.

Nous avons pu isoler deux de ces combinaisons: l'une se forme à la température ordinaire, elle a pour formule $\text{TuCl}^6, \text{TuBr}^6$; l'autre se forme vers 50° et est stable jusque près de 125° , température la plus haute que nous ayons pu atteindre, dans ces conditions, elle a pour formule $\text{TuCl}^6, 3\text{TuBr}^6$.

I. — $\text{TuCl}^6, 3\text{TuBr}^6$.

Préparation. — On dispose l'appareil comme il vient d'être dit, et l'on porte le tube scellé à la température de 60° - 70° , que l'on maintient pendant trois à quatre heures; après refroidissement, on ouvre le tube, les gaz se dégagent au travers des sécheurs et sont recueillis.

Si l'on répète la même opération sur ce produit et qu'on l'isole de nouveau, l'analyse démontre qu'il n'a pas changé de composition.

Propriétés. — On obtient alors une substance vert olive, formée d'amas de petits cristaux qui s'altèrent instantanément au contact de l'air pour se recouvrir d'une couche brune d'oxybromures.

Ce chlorobromure fond à 232° .

Il est soluble dans un grand nombre de liquides ; à froid : dans l'alcool absolu, sa solution est alors rouge ponceau ; dans l'éther anhydre, dans le sulfure de carbone, dans ce cas, sa solution est rouge vineux ; dans la benzine, la glycérine ; il ne se dissout qu'à chaud dans le tétrachlorure de carbone, et il est presque insoluble dans l'essence de térébenthine.

Exposé à l'air, il attire l'humidité qui forme autour de la substance de fines gouttelettes qui hâtent sa décomposition ; on obtient finalement une pâte épaisse, jaune verdâtre, d'acide tungstique incomplètement oxydé ; comme tous les corps très avides d'eau, quand on le met en contact avec elle, il produit un bruissement et il est immédiatement décomposé : il se forme un précipité jaune verdâtre d'acide tungstique et une solution d'acide chlorhydrique et d'acide bromhydrique ; la vapeur d'eau réagit vers 250° avec une très grande énergie pour donner de l'acide tungstique.

Les corps simples exercent leurs actions sur ce chlorobromure généralement à une température peu élevée : l'action réductrice de l'hydrogène commence vers 200° ; avant son point de fusion, le chlorobromure est transformé par le chlore en hexachlorure avec départ de brome ; l'oxygène donne d'abord des oxychlorobromures, puis finalement, vers 300° , de l'acide tungstique ; le soufre et le phosphore forment, sans incandescence, un sulfure et un phosphure.

Les hydracides réagissent différemment : l'acide fluorhydrique en solution concentrée dissout complètement le chlorobromure ; l'acide chlorhydrique, dans les mêmes conditions, provoque un léger précipité d'acide tungstique ; l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique employés gazeux ont sur le chlorobromure la même action que sur l'hexachlorure ; le premier, vers 200° , donne du pentabromure ; le second, du biiodure vers 350° ; nous avons déjà vu dans la préparation de ce chlorobromure qu'à 60°

l'acide bromhydrique liquéfié n'avait aucune action; l'acide sulfhydrique gazeux le transforme vers 300° en bisulfure. Les acides azotique et sulfurique provoquent un précipité d'acide tungstique.

Les alcalis en solution ou fondus, les mélanges azotate et carbonate alcalins, le bisulfate réagissent comme sur tous ces composés avec une très grande énergie.

Analyse. — La méthode que nous avons employée est la même que celle que nous avons indiquée pour le pentabromure; elle est basée sur la facile décomposition du chlorobromure par l'eau en acide tungstique précipité et en acide chlorhydrique et bromhydrique qui sont en solution; nous donnerons les détails de cette méthode à la fin de ce Chapitre.

Nous avons trouvé les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour Tu Cl ⁶ , 3 Tu Br ⁶ .
Tu	30,64 (moyenne de 8 analyses) ⁽¹⁾	30,80
Br	59,96 (moyenne de 5 analyses)	60,27
Cl.....	8,42 (moyenne de 6 analyses)	8,91

II. — Tu Cl⁶, Tu Br⁶.

Préparation. — Nous opérons, comme nous l'avons indiqué précédemment, en mettant en contact, en tube scellé, 5^{gr} d'hexachlorure de tungstène avec 5^{cc} à 10^{cc} d'acide bromhydrique liquéfié, et nous l'abandonnons pendant deux à trois jours à la température du laboratoire.

Propriétés et analyse. — C'est une substance cristallisée vert olive ressemblant beaucoup au composé précédent; ses propriétés physiques et chimiques sont, du reste, très voisines de ce composé.

(¹) Nous avons trouvé :

Tu	30,55	29,94	29,90	29,96	31,52	31,80	31,08	30,84
Br.....	60,97	59,90	59,60	60	60,55			
Cl.....	8,11	7,90	9,19	8,73	8		8,37	

L'analyse, conduite identiquement de la même manière, nous a donné les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour Tu Cl ⁶ , Tu Br ⁶ .
Tu.....	34,46	34,68
Br.....	46,06	45,24
Cl.....	19,86	20,08

Méthode analytique employée pour le pentabromure et les chlorobromures. — Nous avons déjà dit que l'eau agit sur ces trois composés pour donner un précipité vert jaunâtre d'acide tungstique, et qu'il y a en solution suivant les cas : de l'acide bromhydrique ou un mélange d'acide bromhydrique et d'acide chlorhydrique.

On place donc aussi rapidement que possible dans une ampoule en verre mince une prise d'essai, et l'on scelle à la lampe; on pèse l'ampoule, et on la casse dans un flacon à l'émeri, de 250^{cc}, à large ouverture contenant environ un tiers d'eau distillée; on laisse au contact quelques heures en agitant de temps en temps. On vide alors le contenu du flacon dans une capsule, on lave le flacon avec soin et l'on ajoute à la liqueur quelques gouttes d'acide azotique; on chauffe au bain-marie quelques instants, le précipité est devenu jaune franc, on filtre, on lave; dans les eaux filtrées, on dose le brome à l'état de bromure d'argent; si c'est le pentabromure que l'on analyse, on transforme ce bromure d'argent en chlorure comme vérification; si ce sont les chlorobromures, on précipite dans la liqueur l'acide chlorhydrique et bromhydrique par l'azotate d'argent, et l'on détermine la quantité de chlore et de brome en transformant encore le tout en chlorure.

Sur le filtre, on a l'acide tungstique et les débris de verre; on dissout l'acide dans l'eau ammoniacale, et on lave jusqu'à ce que les eaux ne soient plus alcalines; le tungstate est évaporé à sec au bain-marie, puis finalement calciné dans une capsule de platine; du poids d'anhydride

tungstique on déduit la quantité de métal. Les débris de verre sont pesés, en les retranchant du poids primitif on connaît le poids de matière.

La facile altération de ces composés au contact de l'air, le nombre des manipulations, rendent ces analyses très longues et délicates.

IV. — Iodés.

Parmi les composés halogénés du tungstène les iodures étaient les moins connus. M. Roscoe ⁽¹⁾ dans son Mémoire sur ces combinaisons n'en cite qu'une : c'est le biiodure dont il indique la composition ; M. Riche ⁽²⁾ avait, avant ce savant, signalé le même corps et en avait donné une méthode de préparation.

De nombreux essais effectués avant cette époque n'avaient donné aucun résultat positif.

Von Borch ⁽³⁾ tenta vainement de préparer un iodure de tungstène en faisant agir l'hexachlorure en vapeurs sur l'iodure de potassium, puis sur l'iodure d'argent ; il n'obtint pas de meilleurs résultats en faisant passer dans un tube chauffé au rouge un mélange de vapeurs du même chlorure et d'acide iodhydrique ; nous verrons pourquoi, lorsque nous indiquerons les propriétés du biiodure, von Borch ne pouvait pas dans ces conditions obtenir de composé iodé.

Nous étudierons deux combinaisons : 1^o le biiodure, 2^o le tétraiodure.

I. — BIIODURE, TuI_2 .

Le mode de préparation qui avait été employé par MM. Riche et Roscoe consistait à faire passer sur du métal,

⁽¹⁾ ROSCOE, *loc. cit.*

⁽²⁾ RICHE, *loc. cit.*

⁽³⁾ VON BORCH, *loc. cit.*

provenant de la réduction de l'acide tungstiqué par l'hydrogène, de l'iode en vapeurs. Cette réaction exige une température plus élevée que celle qui est nécessaire quand on fait agir le brome et surtout le chlore sur le tungstène, aussi obtient-on un iodure bien inférieur au bromure et au chlorure, préparés dans les mêmes conditions; nous avons donc pensé à étudier l'action du gaz iodhydrique sur l'hexachlorure de tungstène.

Préparation. — Suivant le procédé qui nous est habituel pour ces réactions nous plaçons l'hexachlorure, préparé comme nous l'avons déjà dit, dans une nacelle que l'on dispose dans un tube de verre qui sera traversé par un courant d'acide iodhydrique sec, mais dans ces conditions la préparation est pénible; ou il reste dans l'iodure du chlore, ou si on élève la température, pour rendre l'action complète, on décompose partiellement l'iodure formé.

Le dispositif qui nous a donné les meilleurs résultats est le suivant : après avoir reçu l'hexachlorure sublimé dans la partie du tube formant ampoule et placée en dehors de la grille, on chasse le chlore par un courant de gaz carbonique, puis on fait passer l'acide iodhydrique sec en chauffant alors l'ampoule où s'était déposé le chlorure.

On maintient pendant une heure environ la température à 400° - 450° ; un abondant dépôt d'iode se manifeste au commencement de la réaction; finalement, on retire du tube une masse infusible brune. On la lave d'abord au sulfure de carbone pur et sec qui lui enlève une petite quantité d'iode libre, on sèche à l'air, on lave à l'alcool absolu et finalement on porte à l'étuve à 110° .

Dans cette préparation la température joue un rôle très important. En effet, si l'on opère au-dessous de 400° , on obtient des composés contenant des quantités de chlore qui varient suivant la température; au-dessus de 500° c'est une substance noire qui n'a plus de chlore, mais qui contient peu d'iode, quelquefois pas du tout.

Nous avons trouvé à différentes températures les teneurs en chlore suivantes à :

	Chlore pour 100.
°	
250.....	21,21
290.....	13,75
340.....	9,09
vers	
390.....	6,36
400.....	0,2

Au rouge sombre après une demi-heure de chauffe il reste dans la nacelle un produit noir tenant peu d'iode; au rouge vif on trouve dans la nacelle un fil brillant très léger : c'est du métal.

Propriétés. — Préparé par ce procédé, le biiodure est une poudre brune amorphe qui est insoluble dans l'eau, le sulfure de carbone, l'alcool et un grand nombre de liquides.

Il est infusible, n'est pas volatil sans décomposition; chauffé au contact de l'air il s'oxyde pour donner de l'iode et de l'acide tungstique : c'est sur cette propriété que M. Roscoe a basé la méthode d'analyse de ce produit.

Sa densité prise à 18° est de 6,9.

L'hydrogène est sans action jusque vers 500°, et au-dessus de cette température l'iodure est réduit avec départ d'iode et finalement il donne le métal.

Vers 250° le chlore le transforme en chlorure correspondant, et si l'on continue cette action et qu'on élève la température, ce sont les produits plus chlorés qui se forment; le brome ne réagit que vers 350° pour donner le composé bromé.

Le soufre, le phosphore fournissent le composé sulfuré et le composé phosphoré; l'eau n'agit à froid que très lentement, plus facilement à l'ébullition; en vapeur elle donne de l'oxyde bleu.

Le gaz carbonique ne donne rien jusque vers 500°, à cette température il donne de l'oxyde brun (TuO^2) qui,

légèrement chauffé au contact de l'air, s'enflamme comme de l'amadou pour donner l'acide tungstique.

L'action de l'acide iodhydrique gazeux est particulièrement intéressante : vers 500°-550° il donne comme l'hydrogène des produits de réduction, puis le métal ; cette propriété nous explique pourquoi il nous a été impossible d'obtenir le biiodure à cette température par double décomposition de l'hexachlorure et du gaz iodhydrique, et pourquoi von Borch ne pouvait le préparer en faisant passer un mélange de vapeurs d'hexachlorure et d'acide iodhydrique dans un tube chauffé au rouge.

Les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique et d'acide chlorhydrique ne l'attaquent que très lentement ; l'acide azotique, l'acide sulfurique, l'eau régale, le décomposent à l'ébullition et laissent un résidu d'acide tungstique.

L'iodure de tungstène est facilement attaqué par la potasse aqueuse ; l'est rapidement par la potasse fondue, avec dépôt d'iode ; l'est très rapidement aussi par les carbonates alcalins fondus et par le mélange d'azotate et de carbonate.

Analyse. — Nous avons employé la méthode indiquée par M. Roscoe : le biiodure, chauffé au contact de l'air, donne de l'iode et de l'acide tungstique.

On place donc la prise d'essai dans une nacelle que l'on dispose dans un tube de verre traversé par un courant d'air ; une des extrémités du tube est recourbée et plonge dans la boule d'un appareil semblable à celui de Will et Warentrapp, contenant une solution aqueuse d'acide sulfureux ; l'iode provenant de la décomposition, entraîné par le courant d'air, se condense dans la boule et dans l'extrémité du tube, où il se transforme en acide iodhydrique ; on le dose alors à l'état d'iodure d'argent, puis on le transforme en chlorure comme vérification. L'acide tungstique qui reste dans la nacelle est pesé ; de son poids on déduit la quantité de métal.

Nous avons ainsi trouvé :

	Trouvé.			Calculé pour TuI^2 .
	I.	II.	III.	
Tu.....	42,16	42,20	42,24	42,01
I.....	»	56,82	57,40	57,99
		99,02	99,64	100,00

Les produits chlorés que nous avons obtenus aux températures inférieures à 400° étant partiellement volatils, n'ont pu être analysés par cette méthode; le procédé employé n'est pas général, il dépend de la volatilité du corps et, par conséquent, de sa décomposition par l'eau ou l'eau acidulée.

II. — TÉTRAIOURE, TuI^4 .

Les expériences précédentes nous indiquent clairement que la formation d'un periodure de tungstène n'est pas possible en partant de l'hexachlorure et de l'acide iodhydrique gazeux; de même que pour le perbromure, il est donc indispensable de faire cette double décomposition à une température bien inférieure à 200° ; nous nous sommes adressé à l'acide iodhydrique liquide.

Préparation. — Nous nous sommes servi du même appareil que nous avons employé pour étudier l'action de l'acide bromhydrique liquide; sur 4^{gr} à 5^{gr} d'hexachlorure nous avons liquéfié du gaz iodhydrique jusqu'au $\frac{1}{4}$ de la hauteur du tube environ.

Le tube étant fermé, on l'agite avec précaution pour bien mouiller l'hexachlorure; si la préparation a été soigneusement faite, à l'abri de toute humidité, le gaz liquéfié surnageant est complètement incolore; au contraire, la moindre trace d'humidité provenant soit de la manipulation soit de l'hexachlorure donnerait un liquide rougeâtre.

On chauffe le tube au bloc, on élève la température

aussi lentement que possible jusqu'à 100° - 110° et on l'y maintient deux heures.

On laisse refroidir; la partie solide qui, avant l'expérience, était pulvérulente a l'aspect d'une masse fondue cristalline noire; son volume a augmenté; le liquide surnageant est rouge violet.

Le tube est ouvert, les gaz liquéfiés se volatilisent, on les sèche et on les recueille en partie sur la cuve à mercure, en partie dans l'eau.

L'analyse de ces gaz fournit un renseignement précieux: elle indique s'il y a eu réaction et si l'acide iodhydrique était en excès; c'est ce que l'on constate en effet.

La partie solide est détachée du tube, on la concasse rapidement, on la place dans le vide et l'on chauffe au bain-marie entre 50° et 60° jusqu'à ce qu'il ne se sublime plus d'iode.

Lorsqu'on laisse la réaction s'effectuer à la température ambiante (18° à 21°), on remarque que l'aspect du chlorure a peu changé, même au bout de huit à dix jours; le produit isolé et analysé n'accuse que peu d'iode (5 pour 100 environ).

Propriétés. — On obtient une substance noire à aspect cristallin qui s'altère lentement au contact de l'air. Ce tétraiodure est infusible et ne se volatilise pas sans décomposition; il est insoluble dans l'eau qui le décompose, dans l'éther, le chloroforme, l'essence de térébenthine; il est soluble dans l'alcool absolu. Sa densité, prise à 18° dans l'essence de térébenthine, est de 5,2.

L'hydrogène le réduit bien avant le rouge sombre pour donner le métal qui est pulvérulent et qui, légèrement chauffé au contact de l'air, brûle comme de l'amadou; le chlore déplace l'iode à la température ordinaire; le brome vers 100° .

L'eau le décompose lentement à froid, rapidement à l'ébullition, en oxyde brun correspondant à l'iodure et en acide iodhydrique.

Les acides chlorhydrique et sulfurique en solution aqueuse l'attaquent rapidement à chaud ; l'acide azotique et l'eau régale donnent de l'acide tungstique avec mise d'iode en liberté.

La potasse aqueuse, la potasse en fusion, les carbonates alcalins, le bisulfate de potassium fondu le dissolvent facilement avec départ d'iode.

Analyse. — Nous avons vu, dans les propriétés de ce composé, que l'air le décomposait en iode et en acide tungstique ; nous emploierons donc pour cette analyse la méthode de M. Roscoe que nous avons indiquée dans le Chapitre précédent.

Nous avons trouvé ainsi :

	Trouvé.		Calculé pour TuI^4 .
	I.	II.	
Tu.....	26,65	26,93	26,58
I.....	72,53	71,97	73,42

CHAPITRE III.

COMPOSÉS SULFURÉS.

Les composés sulfurés connus sont :

Bisulfure	TuS^2
Trisulfure	TuS^3

I. — Bisulfure, TuS^2 .

Ce sera la seule combinaison binaire sulfurée dont nous nous occuperons. Le bisulfure fut préparé successivement par Berzélius ⁽¹⁾, von Borch ⁽²⁾, Corleis ⁽³⁾, et par M. Riche ⁽⁴⁾.

La méthode très élégante de ce dernier savant consiste

(¹) BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*.

(²) VON BORCH, *loc. cit.*

(³) CORLEIS, *Liebig's Ann. der Chemie*, t. CCXXXII, p. 244.

(⁴) RICHE, *loc. cit.*

à chauffer un mélange à poids égaux de soufre et de bi-tungstate de potassium préparé précédemment par fusion à poids moléculaires de tungstate neutre et d'acide tungstique; nous avons un peu modifié ce procédé; d'autre part, l'étude des propriétés chimiques de l'hexachlorure de tungstène nous en a fourni un autre que nous allons indiquer.

Préparations. — Première méthode. Action de l'hydrogène sulfuré sur l'hexachlorure. — L'hexachlorure est placé dans une nacelle que l'on introduit dans un tube en verre étiré de manière à former deux ampoules, en dehors de la grille à gaz; on chasse l'air par un courant d'hydrogène sulfuré sec; on chauffe doucement; la réaction commence vers 375°; on porte ensuite la température à 550° environ pendant quelques instants; les produits volatils qui s'étaient déposés en même temps que le bisulfure dans la première ampoule, et qui sont constitués par de l'hexachlorure entraîné et du chlorosulfure formé, sont éliminés par la chaleur. On laisse refroidir l'appareil dans un courant d'hydrogène sulfuré; on détache l'ampoule et l'on recueille le sulfure.

Seconde méthode. — Ce second procédé n'est qu'une modification de celui de M. Riche. On fait un mélange aussi intime que possible de carbonate de potassium pur et sec, de fleur de soufre et d'oxyde TuO_3 dans les proportions suivantes :

CO_3K^2	138 parties.
TuO_3	464 »
S.....	558 »

Le tout est introduit dans un creuset de terre et mis au four Perrot; on chauffe d'abord au rouge sombre, puis, quand le boursoufflement est passé, on élève la température jusqu'à fusion complète et tranquille; on la maintient une demi-heure à trois quarts d'heure. On laisse refroidir

et l'on casse le creuset; la masse noire formée s'en détache très facilement. On la pulvérise grossièrement; on lave à l'eau froide d'abord, puis à l'eau bouillante; finalement, on filtre et l'on sèche ⁽¹⁾.

Propriétés. — Lorsqu'il est préparé par l'hydrogène sulfuré et l'hexachlorure, le bisulfure de tungstène est une substance en écailles noires et qui s'attache fortement au verre; préparé au four Perrot, il est semblable à celui de M. Riche et il possède les mêmes propriétés physiques: ce sont de petits cristaux ressemblant à du graphite, à reflet bleuté, insolubles dans l'eau; ils s'écrasent facilement sous le doigt et tachent le papier comme le fait la plombagine.

Nous avons pris sa densité; nous avons trouvé qu'elle était à $+10^{\circ}$ de 7,5.

L'action de la chaleur est particulièrement intéressante: elle pouvait, en effet, nous donner ou nous indiquer s'il existait un sous-sulfure.

Chauffé au contact de l'air, on sait qu'il brûle; mais, à l'abri de l'air, nous avons pu le chauffer au four à vent à la température de ramollissement de la porcelaine sans qu'il change de composition ⁽²⁾.

Chauffé au four électrique à tube, il perd d'abord du soufre sans fondre: au bout de trois minutes de chauffe sous 900 ampères et 50 volts, il en contient encore; ce n'est qu'en répétant sur le même produit deux ou trois opérations semblables qu'on le désulfure pour arriver au métal.

(¹) Cette méthode, très rapide et très commode, donne un sulfure contenant une petite quantité de soufre libre dont il est difficile de se débarrasser par les lavages.

(²) Le produit perd réellement la petite quantité de soufre libre; il donne alors à l'analyse les chiffres suivants:

		Calculé pour TuS^2 .
Tu	73,89	74,19
S.....	26,01	25,81

On trouve ainsi qu'il contient encore :

Après 3 minutes de chauffe..	22,28	pour 100 de soufre (25,81)
» 3 nouvelles minutes...	16,03	»
» 3 » ..	11,67	»
Finalement (métal fondu)...	0,36	»

L'hydrogène ne le réduit pas vers 600°, la réaction ne commence que vers 800° et s'effectue régulièrement entre 800° et 900° pour donner finalement le métal ne contenant pas trace de soufre et à aspect cristallin dont nous avons parlé dans le premier Chapitre.

Les éléments halogènes, fluor, chlore, brome, donnent : le fluor à la température ordinaire et avec incandescence, un fluorure de tungstène; le chlore, l'hexachlorure ⁽¹⁾, très facilement vers 400°; le brome ne réagit que très difficilement vers 700° pour donner un composé qui contient du soufre.

Le bisulfure, placé dans une nacelle de platine que l'on dispose dans un tube également en platine, n'est pas attaqué par l'acide fluorhydrique, même à la température de 1000° à 1100°; le gaz chlorhydrique n'a non plus aucune action; il en est de même de ces hydracides en solution aqueuse.

Le mélange des acides fluorhydrique et azotique dissout facilement le bisulfure; l'eau régale l'oxyde, mais quelquefois très difficilement et incomplètement.

Les alcalis, les carbonates alcalins, les mélanges d'azotate de potassium et le carbonate de potassium fondus le dissolvent facilement.

Analyse. — Le bisulfure obtenu par la première méthode fournit très facilement, par l'action de l'eau régale, de l'acide tungstique précipité et de l'acide sulfurique; celui que l'on obtient au four Perrot s'oxyde beaucoup

(1) C'est cette propriété qui nous a conduit à donner une nouvelle préparation de l'hexachlorure.

plus difficilement; lorsqu'il a été fortement chauffé il s'attaque quelquefois très peu; pour remédier à ces inconvénients nous avons choisi la méthode suivante qui s'applique dans tous les cas : Dans un creuset de platine on chauffe, jusqu'à fusion complète, le bisulfure avec quatre à cinq fois son poids d'un mélange d'azotate de potassium (8 parties) et de carbonate (2 parties); quand le tout est bien limpide on laisse refroidir; on dissout la masse dans l'eau; on acidule par l'acide chlorhydrique et l'on évapore plusieurs fois à sec au bain-marie en reprenant chaque fois par l'acide chlorhydrique concentré; finalement on traite par l'eau; l'acide tungstique est insoluble, on le sépare par filtration; on lave le filtre avec de l'eau chargée d'azotate d'ammonium.

Dans la liqueur on dose le soufre à l'état de sulfate de baryum; l'acide tungstique qui est sur le filtre est calciné et pesé; ou bien on le redissout dans l'eau ammoniacale; la liqueur obtenue est évaporée et calcinée dans une capsule de platine.

Le poids d'acide tungstique fournit la quantité de métal.
On trouve :

	Trouvé		Calculé pour TuS^2 .
	I.	II.	
Tu.....	73,40	73,48	74,19
S.....	26,51	26,47	25,81
	99,91	99,95	100,00

II. — Chlorosulfure.

Nous avons démontré dans un Chapitre précédent que l'acide bromhydrique liquide donnait en agissant sur l'hexachlorure de tungstène, en tube scellé et suivant la température, deux chlorobromures; l'acide iodhydrique, dans les mêmes conditions, nous a permis de préparer le tétraiodure de tungstène; comme l'acide sulfhydrique gazeux transforme vers 450° l'hexachlorure de tungstène en

bisulfure il était donc assez naturel d'étudier l'action de l'hydrogène sulfuré liquide sur ce même chlorure : on n'obtient pas le sulfure correspondant, mais un chloro-sulfure.

Préparation. — Nous avons employé le même dispositif que nous avons adopté pour liquéfier l'acide bromhydrique; sur 3^{gr} à 5^{gr} d'hexachlorure de tungstène placés au fond d'un tube en cristal on liquéfie 6^{cc} à 10^{cc} d'acide sulfhydrique, on ferme le tube, on le laisse revenir à la température ambiante et on le chauffe entre 60° et 65°. La réaction n'est généralement complète qu'au bout de trente-six heures; on est quelquefois obligé de recommencer l'opération.

On isole le produit comme nous l'avons déjà indiqué, on le pulvérise rapidement et on le place dans le vide sec, à la température ambiante, pendant deux à trois heures. On obtient un produit brun qui correspond à la formule $TuCl^6, 3TuS^3$.

Il est complètement insoluble dans le sulfure de carbone, dans l'alcool, dans la benzine; l'eau le décompose pour donner de l'acide chlorhydrique et un oxysulfure.

Chauffé au contact de l'air vers le rouge sombre il brûle; il se forme de l'acide sulfureux et un résidu d'anhydride tungstique; il est facilement attaquable par les oxydants : l'acide azotique fumant, ou ordinaire, par la potasse fondue, par les mélanges d'azotate et de carbonates alcalins.

Analyse. — Pour faire l'analyse de ce composé nous avons dosé, d'une part, le soufre et le tungstène et, sur une seconde prise d'essai, le chlore; pour avoir la quantité de soufre et de métal nous avons employé la méthode qui nous a servi pour connaître la composition du bisulfure; pour doser le chlore nous nous sommes servi d'un petit ballon tubulé, la tubulure courbée à angle droit portait une ampoule et son extrémité plongeait légèrement dans un récipient contenant de l'eau distillée; le ballon était sur-

monté d'un tube à brome fixé par un bouchon de caoutchouc.

La matière était placée dans le ballon, on ajoutait de l'eau et l'on évaporait doucement à sec. On recommençait plusieurs fois l'opération et finalement on faisait tomber par le tube à brome de l'acide azotique; on évaporait une dernière fois à sec.

Dans la liqueur provenant de la dissolution des gaz et de la condensation de la vapeur, on dosait le chlore à l'état de chlorure d'argent. Nous avons trouvé ainsi les nombres suivants :

	Trouvé (moyenne).	Calculé pour Tu Cl ⁶ , 3 Tu S ³ .
Tu.....	58,56 pour 100 (5 analyses)	59,49
S.....	24,83 » (4 analyses)	23,29
Cl.....	16,96 » (3 analyses)	17,22
	100,35	100,00

L'action de l'hydrogène sulfuré liquide sur l'hexachlorure de tungstène en tube scellé et à la température ambiante (15° à 20°) donne un produit d'aspect identique au précédent, ne répondant à aucune formule : c'est le TuCl⁶, 3 TuS³ en voie de formation.

CHAPITRE IV.

COMPOSÉS PHOSPHORÉS.

Les combinaisons binaires du phosphore et du tungstène n'ont guère été étudiées que par Wright ⁽¹⁾; il existe bien un Mémoire de Pelletier ⁽²⁾ sur la phosphorisation des métaux où il est fait mention de phosphure de tungstène, mais l'auteur ne parle d'aucune combinaison définie. Sa

(1) WRIGHT, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXIX, p. 244.

(2) PELLETIER, *Annales de Chimie et de Physique*, 1^{re} série, t. XIII, p. 20.

méthode consistait à projeter dans son métal en fusion ou chauffé le plus fortement possible de petits morceaux de phosphore, et comme à cette époque (1792) le tungstène était bien peu connu et mal isolé, il est assez évident qu'il devait en être ainsi.

En 1851, Wright dans un assez long Mémoire décrit deux phosphures : 1° Tu^3P^1 , 2° Tu^4P^2 ; la première de ces combinaisons est amorphe; il la prépare par l'action de la vapeur de phosphore sur le tungstène métallique chauffé au rouge; il indique la quantité de phosphore et cite quelques propriétés; la seconde combinaison au contraire est cristallisée et s'obtient par réduction par le charbon d'un mélange d'acide phosphorique et d'acide tungstique; il chauffe le mélange dans un creuset de charbon placé dans un four à vent à la température de fusion du nickel; les propriétés de ce composé sont étudiées par Wright avec soin; il en donne la densité, l'analyse, en indiquant seulement les chiffres de phosphore. Ce sont donc les deux seuls phosphures de tungstène connus.

Nous avons vu dans le premier Chapitre que l'hydrogène phosphoré gazeux réagissait sur l'hexachlorure de tungstène; nous avons repris l'étude de cette action et nous avons pu isoler une combinaison définie correspondant à la formule TuP^2 ; l'étude de ses propriétés nous a alors conduit à un autre composé cristallisé TuP .

I. — Biphosphure, TuP^2 .

Préparation. — Dans un tube de verre étiré comme ceux qui nous servent à étudier les actions des différents gaz bromhydrique, iodhydrique, etc., on place une nacelle de porcelaine contenant l'hexachlorure pur. Une des extrémités de ce tube est mise en communication avec un appareil à phosphure d'hydrogène sec, qui peut être traversé lui-même par un courant d'hydrogène sec, l'autre extrémité du tube par l'intermédiaire de sécheurs avec du chlorure cuivreux chlorhydrique.

L'hydrogène phosphoré est obtenu par la décomposition du phosphure de calcium par l'acide chlorhydrique concentré; on le fait barboter dans l'acide chlorhydrique, puis on le purifie et on le sèche en le faisant passer successivement sur de la potasse, sur de la baryte anhydre et finalement sur du sodium en copeaux. On chasse d'abord l'air du ballon producteur, du sécheur et des autres parties de l'appareil par un courant d'hydrogène sec, puis on fait passer l'hydrogène phosphoré; quand l'appareil est complètement rempli de ce gaz, on chauffe lentement pour atteindre 200° à 250° , on maintient cette température une demi-heure environ, puis on l'élève graduellement jusqu'à 450° ou 500° au maximum; on continue l'opération jusqu'après que les gaz, pris avant le chlorure cuivreux chlorhydrique, ne rougissent plus le papier de tournesol; si l'on n'opérait pas de cette manière, l'hexachlorure se volatiliserait, réagirait incomplètement; le produit serait souillé de beaucoup de phosphore et s'enflammerait quand on le sortirait du tube. Du phosphore se condense dans l'ampoule en dehors de la grille. On laisse l'appareil se refroidir dans un courant de phosphure d'hydrogène, puis, finalement, on chasse ce gaz par un courant d'hydrogène.

Le produit obtenu contient une petite quantité de phosphore libre, on le lave alors au sulfure de carbone, on le sèche à l'air et on le chauffe dans le vide vers 50° .

Propriétés. — C'est une substance noire à aspect cristallin, d'une densité de 5,8; elle est insoluble dans l'eau, le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'essence de térébenthine, la benzine, etc.; n'est pas fusible sans décomposition, ne s'oxyde pas à froid au contact de l'air.

L'action de l'hydrogène avait une certaine importance tant au point de vue de la bonne préparation du phosphore que de s'assurer si réellement nous nous trouvions en présence d'un composé défini; nous en avons donc pris un certain poids que nous avons chauffé dans l'hydrogène sec

à des températures croissantes et déterminées; nous avons constaté que, jusqu'à 500° - 525° , la réduction n'avait pas lieu, qu'elle ne s'effectuait que vers 600° , était rapide de 600° à 750° ; qu'elle devenait plus lente pour cesser complètement vers 900° ; nous avons pu à cette température chauffer la nacelle pendant six heures consécutives, sans qu'elle éprouvât aucune perte de poids; le phosphore n'est pas complètement réduit dans ces conditions, il reste encore 13,5 pour 100 (moyenne) de phosphore.

Présenté sur une lame de platine à l'action du fluor, il se combine avec incandescence, au-dessous de 100° , pour donner un fluorure de tungstène et un fluorure de phosphore; pour que le chlore réagisse, il faut presque atteindre le rouge sombre; il se forme alors sans incandescence, outre le chlorure de phosphore, de l'hexachlorure de tungstène. Si l'on emploie le chlore liquide et en tube scellé vers 60° , on obtient un chlorophosphure de tungstène; le brome ne donne de composé bromé qu'au rouge.

Chauffé vers 450° , au contact de l'air, le biphosphure brûle comme de l'amadou, l'oxyde formé n'est pas jaune; dans un courant d'oxygène, la combustion se fait avec un dégagement de lumière d'une intensité telle que les yeux peuvent à peine en supporter l'éclat; il se forme de l'anhydride phosphorique et de l'acide tungstique.

Le soufre et l'azote déplacent le phosphore; le premier vers son point de fusion pour donner du sulfure; le second, de l'azoture au rouge.

Les métaux et les combinaisons métalliques donnent quelques réactions particulièrement importantes; elles nous ont indiqué, en effet, la méthode à suivre pour préparer le phosphure cristallisé que nous décrirons dans le Chapitre suivant.

Le cuivre décompose complètement le biphosphure de tungstène à 1200° , il se forme du cuivre phosphoré et du tungstène métallique; on met facilement ce dernier en évi-

dence en reprenant la masse fondue par l'acide azotique dilué, il reste une poudre métallique grise qui est du tungstène.

Le fer, à la même température, donne une masse parfaitement fondue, cassante, à texture cristalline; un traitement à l'acide chlorhydrique étendu isole un composé noir amorphe qui contient du fer, du tungstène et du phosphore; il s'est, en outre, formé du fer phosphoré.

Le zinc décompose, comme le cuivre, complètement le phosphure de tungstène; vers 1000° il ne reste plus dans le creuset qu'un peu de poudre grisâtre, c'est du tungstène métallique.

L'aluminium donne une réaction assez complexe; vers 1000° le métal ne s'est pas réuni en une seule masse, il est formé de boules piquées d'un corps blanc décomposable par l'eau pour donner de l'hydrogène phosphoré (probablement le phosphure d'aluminium); en outre, ces morceaux métalliques contiennent une grande quantité de silicium cristallisé provenant de la réduction du creuset, silicium que l'on met facilement en liberté par un traitement à l'acide chlorhydrique étendu.

Le plomb ne décompose pas le phosphure de tungstène; il se forme un composé noir amorphe que l'on isole par l'acide azotique étendu et qui est le phosphure de tungstène.

Le phosphure de cuivre chauffé de 1200° à 1400° donne une masse parfaitement fondue qui, traitée par l'acide azotique dilué, laisse comme partie insoluble des cristaux qui sont un nouveau phosphure de tungstène.

Les hydracides fluorhydrique et chlorhydrique n'ont aucune action; il n'en est pas de même de leur mélange avec l'acide azotique; l'eau régale fluorhydrique le dissout complètement à froid; l'eau régale ordinaire ne le fait qu'à chaud, la solution obtenue est limpide par suite de la formation d'acide phosphotungstique; l'hydrogène sulfuré réagit à 500° pour donner le bisulfure.

L'acide sulfurique et l'acide azotique sont réduits à chaud par le biphosphure : le premier avec dégagement de gaz sulfureux et précipitation d'oxyde bleu, le second avec formation de vapeurs nitreuses et d'acide tungstique jaune.

La soude et la potasse ne l'attaquent que vers leur point de fusion pour donner du phosphate et du tungstate de sodium eu de potassium ; les mélanges oxydants, carbonace de potassium et azotate de potassium, réagissent vivement.

Analyse. — La méthode que nous avons employée après la transformation préalable du phosphure de tungstène en phosphate et tungstate repose ⁽¹⁾ :

1° Sur la précipitation de phosphate à l'état de phosphate ammoniacomagnésien par un mélange magnésien ne contenant que des chlorures ;

2° Sur la transformation en sel de sodium du tungstate d'ammoniaque contenu dans la liqueur avec les sels ammoniacaux et les sels magnésiens (après élimination de ceux-ci) ;

3° Sur la précipitation de ce tungstate à l'état de tungstate mercurieux suivant la méthode de Berzélius.

Nous avons ainsi trouvé :

	Trouvé.				Calculé pour TuP ² .
	I.	II.	III.	IV.	
Tu...	»	»	74,92	75,17	74,80
P....	25,38	24,90	24,95	24,81	25,20

II. — Phosphure, TuP.

Les réactions des métaux sur le phosphure amorphe

(¹) Cette méthode sera exposée en détail au Chapitre des composés arséniés.

Tu P² nous ont montré que la plupart de ces corps simples le décomposaient totalement; l'action du phosphure de cuivre sur le même composé nous a fait voir que, cette fois, la décomposition n'était que partielle; que, de plus, le composé formé était soluble dans ce phosphure; l'acide azotique dilué l'isole cristallisé.

Nous avons alors eu l'idée, pour préparer ce phosphure cristallisé, d'appliquer la méthode indiquée par M. Lebeau ⁽¹⁾ pour la préparation de quelques siliciures métalliques et qui a donné de si bons résultats à M. Maronneau ⁽²⁾ pour obtenir les phosphures de fer, de nickel, de cobalt et de chrome : le procédé consistait en l'espèce à faire agir au four électrique le tungstène métallique sur le phosphure de cuivre. Mais quel que soit l'état dans lequel le métal est employé, que ce soit du carbure, du métal préalablement préparé au four électrique et pulvérisé ou du métal pulvérulent provenant de la réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène, on n'obtient, en attaquant la masse fondue, provenant du four électrique, par l'acide azotique dilué, qu'une poudre à aspect métallique différent, il est vrai, de l'aspect primitif; quelle que soit la durée de la chauffe le résultat est identique. Cette poudre ne contient pas de phosphore. Le phosphure cristallisé n'est donc pas stable à la température d'ébullition du cuivre.

Nous avons alors répété l'expérience à la température la plus haute que puisse nous donner un bon four à vent et, après dissolution du phosphure de cuivre dans l'acide azotique dilué, il nous est resté une poudre constituée par de beaux cristaux prismatiques et une matière à aspect cristallin : c'est un mélange de phosphure de tungstène et de métal. Il existe donc un état d'équilibre entre le tung-

(¹) LEBEAU, *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 933.

(²) MARONNEAU, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 656.

stène, le phosphure de tungstène, le cuivre et le phosphure de cuivre; le phosphure se dissocie, sa température de décomposition est voisine de celle de sa formation. Ces réactions nous indiquaient déjà un composé difficile à préparer, délicat à obtenir.

Nous avons alors repris et poursuivi l'étude de l'action du phosphure de cuivre sur le phosphure amorphe; il était à penser que le phosphore libre provenant de la décomposition du phosphure amorphe romprait l'état d'équilibre; nous avons obtenu alors un composé cristallisé répondant à la formule TuP .

Préparation. — On prend :

	Parties.
Phosphure amorphe.....	1
» cuivre.....	20 à 30

Le phosphure de cuivre est pulvérisé aussi fin que possible et mélangé avec le phosphure amorphe; on place le mélange dans un creuset de porcelaine muni de son couvercle; ce creuset est lui-même introduit dans un creuset en plombagine et entouré de noir de fumée ou de charbon de bois finement pulvérisé; ce creuset également fermé est alors placé dans un troisième creuset en terre également entouré de charbon; ce dernier est fermé et le couvercle luté; c'est le dispositif que nous avons du reste employé pour étudier l'action des métaux ou des combinaisons métalliques sur les phosphures et arséniures de tungstène. On place le tout au four à vent et l'on chauffe pendant quatre heures au charbon de cornue. On laisse le creuset se refroidir lentement dans le four même et l'on obtient une masse qui se détache parfaitement du creuset, d'aspect extérieur cristallisé.

On traite le culot par l'acide azotique étendu; il se sépare de beaux cristaux de phosphure; le rendement est bon, mais comme on ne peut opérer que sur peu de substance à la fois la préparation est pénible. De plus, comme

il est difficile de régler l'allure du four et la durée de la chauffe, on obtient encore assez souvent un résidu cristallin qui semble homogène, mais qui, examiné au microscope, contient avec les prismes de petits points noirs d'aspect métallique.

Propriétés. — C'est un corps cristallisé de forme prismatique, gris à reflet métallique.

Sa densité est de 8,5.

Il est inattaquable à l'air à la température ordinaire, mais se transforme au rouge, sans incandescence, en acide tungstique verdâtre; quand on le chauffe dans un courant d'oxygène, comme dans l'air, sans incandescence, il donne de l'oxyde bien jaune.

Le chlore l'attaque vers le rouge, il y a formation de chlorure de phosphore et d'hexachlorure de tungstène.

L'hydrogène n'a pas d'action à la température de 900°.

Mélangé à du cuivre et chauffé vers 1200°, avec le dispositif dont nous avons parlé précédemment, il se décompose pour donner du cuivre phosphoré et du tungstène métallique; si on le chauffe dans les mêmes conditions, avec du phosphure de cuivre, à la température la plus élevée que puisse fournir le four à vent, après dissolution du phosphure dans l'acide azotique dilué, on obtient des cristaux de phosphure mélangé de métal.

Il est inattaquable par l'acide fluorhydrique en solution et par l'acide chlorhydrique en solution ou gazeux; il est lentement oxydé par l'acide azotique à chaud; le mélange d'acide fluorhydrique et azotique le dissout rapidement à la moindre élévation de température; de même que l'eau régale, mais, pour cette dernière, l'ébullition prolongée donne un précipité jaune d'acide tungstique.

La potasse ou la soude employées en solution n'ont aucune action; elles le transforment en tungstate et phosphate alcalins quand elles sont déshydratées et qu'elles sont en

fusion tranquille; le bisulfate de potassium ne l'attaque que lentement, par contre les mélanges oxydants d'azotate et de carbonate de potassium ont une action très rapide vers leur point de fusion.

Analyse. — La méthode que nous avons suivie est la même que la précédente; nous avons trouvé :

	Trouvé.		Calculé pour Tu P.
	I.	II.	
Tu	»	86,07	85,88
P	13,90	13,71	14,41

CHAPITRE V.

COMPOSÉS ARSÉNIÉS.

I. — Biarséniure, $TuAs_2$.

On ne connaît, jusqu'ici, aucune combinaison binaire de l'arsenic et du tungstène.

Dans le Chapitre précédent, nous avons vu que l'hydrogène phosphoré, en agissant à 400° sur l'hexachlorure de tungstène, donnait un phosphore défini, correspondant au chlorure, TuP_2 ; nous avons entrepris une étude analogue en remplaçant l'hydrogène phosphoré par l'hydrogène arsénié; on isole un nouveau composé qui a pour formule $TuAs_2$.

Préparation. — On place donc dans un tube de verre une nacelle contenant l'hexachlorure de tungstène; on fait passer un courant d'hydrogène arsénié sec que l'on obtient par la décomposition de l'arséniure de zinc par l'acide sulfurique étendu; les gaz, après réaction, passent dans des sécheurs, puis dans des flacons contenant de l'eau, puis du sulfate de cuivre.

Quand l'air de l'appareil est complètement chassé par l'hydrogène arsénié, on chauffe aussi doucement que possible vers 150° - 200° , on maintient cette température pendant une heure environ et on l'élève graduellement

jusqu'à atteindre au plus 350°; quand les gaz qui sortent des sécheurs ne rougissent plus le papier de tournesol, on arrête l'opération et on laisse le tube se refroidir dans un courant d'hydrogène arsénié; il faut quelquefois six, huit ou même dix heures pour que la réaction soit complète. Le produit obtenu est noir brillant, il contient de l'arsenic libre; pour l'en débarrasser, on le chauffe dans un courant d'hydrogène sec, au bain d'huile, entre 300° et 325°, jusqu'à poids constant.

Propriétés. — C'est une substance noire, à aspect cristallin, qui est insoluble dans l'eau et les différents dissolvants.

Sa densité est de 6,9 prise à 18°.

Il est inaltérable à l'air à la température ordinaire, mais il s'oxyde facilement au rouge sombre; il brûle et forme de l'acide tungstique jaune et de l'anhydride arsénieux.

L'hydrogène est sans action jusqu'à 350°; mais, vers 400°-450°, la réduction devient rapide, il se forme des produits qui contiennent de moins en moins d'arsenic et, finalement, du métal; le chlore l'attaque facilement bien avant le rouge sombre, on obtient du chlorure d'arsenic et de l'hexachlorure de tungstène; l'oxygène le transforme avec incandescence en acide tungstique; le soufre, à sa température d'ébullition, donne du bisulfure; le phosphore, du phosphore.

L'acide fluorhydrique et l'acide chlorhydrique n'exercent aucune action sur l'arséniure de tungstène, même à l'ébullition; le mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique le dissout complètement à froid, l'eau régale chlorhydrique agit de même à chaud, mais après quelques minutes d'ébullition, il se produit un précipité jaune d'acide tungstique.

L'acide azotique l'oxyde à chaud avec énergie, il se précipite de l'acide tungstique; l'acide sulfurique est réduit avant son point d'ébullition, et donne lieu à un dégagement d'anhydride sulfureux.

La potasse ou la soude en solution n'attaque pas l'arséniure, mais, lorsque ces alcalis sont fondus, la réaction est très vive, la masse devient brune par suite de la formation du bioxyde de tungstène, puis, à fusion tranquille, elle devient incolore; il s'est formé un mélange d'arséniate et de tungstate alcalin; les mélanges oxydants, azotate de potassium et carbonate de potassium, réagissent vivement, quelquefois avec incandescence.

L'arséniure de tungstène, mélangé à du cuivre et chauffé, à l'abri de l'air, au point de fusion de ce dernier, est complètement décomposé; il se forme du cuivre arsénié et du tungstène métallique; il en est de même avec l'arséniure de cuivre, même si ce dernier tient 20 pour 100 d'arsenic. Il nous a été impossible de répéter sur l'arséniure de tungstène les réactions que nous avons effectuées avec le biphosphure, réactions qui nous avaient amené à la préparation d'un phosphure cristallisé; c'était du reste à prévoir, puisque cet arséniure se décompose complètement bien avant le point de fusion de ces métaux.

Analyse. — Nous avons employé la même méthode que celle qui nous a servi pour l'analyse des phosphures et dont les détails seront donnés à la fin de ce Chapitre.

Nous avons trouvé les chiffres suivants :

	Trouvé.		Calculé pour $TuAs^2$.
	I.	II.	
Tu.....	54,98	54,56	55,09
As.....	44,35	45,28	44,91
	99,33	99,84	100,00

II. — Chloroarséniure de tungstène, Tu^2AsCl^9 .

Pour compléter l'étude de l'action précédente, nous avons fait agir sur l'hexachlorure de tungstène l'hydrogène arsénié liquide.

Préparation. — Avec le dispositif dont nous nous sommes déjà servi pour ce genre d'expériences on liquéfie

5^{cc} à 7^{cc} d'hydrogène arsénié sur quelques grammes d'hexachlorure; on ferme à la lampe le tube dans lequel s'est effectuée la liquéfaction et on le chauffe pendant deux heures environ entre 60° et 75°.

Le tube refroidi est ouvert; les gaz que l'on recueille sont constitués par un mélange d'acide chlorhydrique et d'hydrure d'arsenic.

On obtient alors une substance solide qui correspond à la formule Tu^2AsCl^3 .

Propriétés. — C'est une substance d'un noir bleuté formée de petits cristaux d'un aspect semblable à l'hexachlorure dont il rappelle du reste un peu la couleur; elle est très hygroscopique, attire l'humidité et se décompose lentement au contact de l'air.

L'eau détruit ce chloroarséniure pour donner un liquide et un précipité verdâtres, avec mise en liberté d'acide chlorhydrique.

Il est insoluble dans un grand nombre de liquides : le sulfure de carbone, la benzine, le tétrachlorure de carbone, l'essence de térébenthine, l'alcool absolu, l'éther; ces substances doivent être employées absolument anhydres, il se formerait sans cela, avec moins d'intensité, les mêmes phénomènes qu'avec l'eau.

Les acides réagissent avec énergie; l'acide azotique en particulier, même très étendu, donne à froid une solution incolore et un précipité jaune franc d'acide tungstique.

La potasse ou la soude en solution dissolvent ce chloroarséniure avec facilité.

Analyse. — Nous avons dosé les différents éléments, tungstène, arsenic, chlore, sur deux prises d'essai différentes : le tungstène et l'arsenic sur l'une, le chlore sur l'autre.

Pour le métal et l'arsenic, nous avons attaqué la substance par l'acide azotique étendu de son volume d'eau à chaud, puis, après ébullition, l'oxydation étant complète, l'acide tungstique qui s'était précipité est mis en solution

en ajoutant de l'ammoniaque; les deux éléments sont ensuite séparés comme nous le verrons plus loin.

Pour avoir le chlore, nous avons employé la méthode qui nous a servi pour le pentabromure et les chlorobromures : la décomposition par l'eau en présence d'une petite quantité d'acide azotique, puis la précipitation du chlore par l'azotate d'argent en solution nitrique.

Nous avons alors trouvé les chiffres suivants :

	Trouvé (moyenne).	Calculé pour Tu^2AsCl^3 .
Tu.....	47,36	48,28
As.....	10,21	9,83
Cl.....	41,80	41,89

Méthode pour séparer du tungstène le phosphore et l'arsenic. — La séparation du tungstène du phosphore et de l'arsenic est assez délicate, surtout quand les substances sont difficilement et quelquefois incomplètement attaquées par les acides : Wright (¹), dans le Mémoire qu'il a publié sur le phosphore cristallisé, ne donne que le pourcentage du phosphore sans indiquer celui du tungstène.

Il dosait cet élément en transformant d'abord le phosphore en phosphate et tungstate alcalins; la liqueur était ensuite acidulée par l'acide azotique, puis rendue alcaline par de l'ammoniaque pour tenir en solution l'acide tungstique; dans la solution il précipitait alors le phosphore à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien et finalement le dosait sous forme de pyrophosphate de magnésium. Ce précipité ne contient pas trace de tungstène; nous l'avons vérifié en employant les réactions colorées que nous indiquerons plus loin aux caractères analytiques; pour le dosage du tungstène, Wright n'indique aucune méthode, il ne mentionne aucun chiffre.

M. Kehrman (²) a donné un procédé qu'il a employé

(¹) WRIGHT, *loc. cit.*

(²) KEHRMAN, *Bulletin Société chimique*, t. XLVIII; p. 504.

pour le dosage de ses acides phosphotungstiques : après avoir transformé, par la soude, ces derniers en phosphate et tungstate il dose le phosphore comme le fait Wright; la liqueur ammoniacale, filtrée, est évaporée à sec au bain-marie et le résidu est traité par l'acide chlorhydrique *concentré et bouillant*, par l'eau ensuite, puis par une solution de nitrate d'ammonium acidulée par l'acide azotique; nous avons constaté que les eaux qui filtrent après cette séparation donnaient encore les réactions colorées du tungstène; bien plus, lorsque les combinaisons primitives ont été attaquées par un mélange azotate et carbonate alcalins et si l'on emploie la méthode précédente, les eaux provenant de la filtration finale redonnent par évaporation une nouvelle petite quantité d'acide tungstique.

M. Hallopeau (¹) l'a également constaté dans des analyses de tungstates-tungstoalcalins.

Nous avons donc, pour séparer le phosphore et l'arsenic du tungstène, employé la méthode suivante : Les phosphures et arsénifères sont attaqués par un mélange d'azotate de potassium (6 parties) et de carbonate de potassium (4 parties) à la température de fusion de ce mélange; l'attaque est complète au bout d'une demi-heure; on reprend par l'eau et la solution limpide est légèrement acidulée par l'acide azotique; souvent il se forme un précipité d'acide tungstique; dans tous les cas on rend alcalin par un peu d'ammoniaque et l'on ajoute un mélange magnésien contenant du *chlorure* de magnésium et fait avec les proportions suivantes :

Chlorure de magnésium cristallisé.....	70 ^{gr}
Chlorure d'ammonium.....	165 ^{gr}
Ammoniaque à 22° B.....	260 ^{cc}
Eau.....	pour faire un litre.

Il se forme le précipité de phosphate ou d'arséniate ammo-

(¹) HALLOPEAU, *Thèse de Doctorat*, n° 1006, p. 31.

niaco-magnésien; on termine ce dosage par la méthode ordinaire.

Notre but est alors de ramener la combinaison tungstique à l'état de tungstate alcalin seul et de le précipiter par l'azotate mercurieux suivant la méthode de Berzélius.

Pour cela les eaux filtrées sont évaporées d'abord au bain-marie; l'ammoniaque en excès se dégage, puis doucement au bain de sable pour chasser les sels ammoniacaux; on reprend le résidu par l'eau et l'on ajoute un excès d'eau de baryte; la magnésie précipite en même temps que le tungstate de baryum; on filtre le précipité qui est lavé, séché et calciné. On l'attaque ensuite dans un creuset de platine par un mélange de carbonate de potassium et de sodium; on reprend par l'eau et l'on filtre; la solution ne contient plus que le tungstate et l'excès de carbonate alcalin; on acidule légèrement par l'acide azotique, on ajoute une petite quantité d'acétate de sodium et l'on précipite par une solution d'azotate mercurieux; le tungstate mercurieux est filtré, lavé avec de l'eau chargée d'azotate mercurieux, finalement calciné; il se forme de l'acide tungstique du poids duquel on déduit la quantité de métal.

CHAPITRE VI.

CARACTÈRES ANALYTIQUES.

Toutes les combinaisons du tungstène peuvent être ramenées à l'état d'acide tungstique jaune et par suite à l'état de tungstate soluble en fondant cet acide avec un carbonate alcalin; il en est de même des tungstates insolubles qui directement, par le même procédé, peuvent être transformés, dans la plupart des cas, en tungstate soluble.

C'est sur ces solutions que l'on peut faire agir les différents réactifs. On sait que l'hydrogène sulfuré donne, dans

les solutions légèrement acidulées, un précipité brun de trisulfure; que les acides précipitent de ces dissolutions, surtout à chaud, de l'acide tungstique et que pour les métatungstates il faut souvent faire bouillir ces liqueurs pendant longtemps pour obtenir cette précipitation; mais la réaction qui est la plus employée pour caractériser les combinaisons du tungstène est la formation de l'oxyde bleu par réduction de l'acide tungstique par le zinc ou l'aluminium; quand on ajoute en effet, dans un tungstate alcalin, un fragment de zinc ou d'aluminium et que l'on acidule par l'acide chlorhydrique par exemple, il se produit une coloration intense d'un bleu magnifique, suivie le plus souvent d'un précipité; si une précipitation s'était immédiatement formée par l'addition de l'acide, celui-ci bleuirait aussi.

Mais cette réaction n'est pas extrêmement sensible; on peut alors, pour rechercher et caractériser les combinaisons du tungstène, se servir des colorations intenses que nous avons indiquées et que l'on obtient dans de certaines conditions avec quelques produits organiques, surtout avec les phénols et les alcaloïdes.

La solution à essayer se prépare de la manière suivante : On ramène la combinaison à l'état d'acide tungstique ou de tungstate soluble, dans la plupart des cas on peut prendre le produit à analyser, mais sec. A cette prise d'essai on ajoute 4 à 5 fois son poids de bisulfate de potassium, on chauffe à fusion; on la maintient jusqu'à complète dissolution si c'est l'acide tungstique ou un tungstate alcalin que l'on a employé; on ajoute alors de l'acide sulfurique concentré en quantité telle que le tout soit liquide après refroidissement. C'est dans cette solution sulfurique que l'on versera quelques gouttes de réactif, si celui-ci est liquide, ou que l'on ajoutera quelques parcelles s'il est solide.

Nous allons indiquer quelques colorations qui nous ont

été données principalement par les phénols et les alcaloïdes :

Phénol	donne	une coloration	rouge saturne extrêmement intense.
Crésol (para)	»	»	rouge brun intense.
Thymol	»	»	rouge vermillon.
Hydroquinone	»	»	violet améthyste, extrêmement intense.
Résorcine	»	»	rouge brun.
Pyrocatéchine	»	»	violet noir.
Pyrogallol	»	»	rouge noir.
Naphtol α	»	»	bleu violacé.
Naphtol β	»	»	bleu violacé.
Acide salicylique	»	»	rouge saturne très intense.
Acide oxybenzoïque (méta)	»	»	rouge saturne très intense.
Acide oxybenzoïque (para)	»	»	rien.
Quinine	}	»	jaune peu intense.
Cinchonine			
Morphine	»	»	violet améthyste, puis brune.
Codéine	»	»	rose, puis violette.
Conicine	»	»	rose intense.
Solanine	»	»	gomme gutte.
Aconitine	»	»	jaune brun.
Picrotoxine	»	»	rouge orange très intense.

En général ces colorations sont détruites par l'eau.

Parmi ces réactions, nous n'insisterons que sur deux : celle donnée par le phénol (coloration rouge extrêmement intense) et celle donnée par l'hydroquinone (violette), à cause de leur intensité et de la facilité à se procurer le réactif.

Ces colorations sont beaucoup plus sensibles que la formation de l'oxyde bleu de tungstène. Alors que cette dernière réaction peut à peine accuser la présence de l'acide tungstique dans une solution contenant 1^{mg} de tungstate, les réactions colorées données par le phénol ou l'hydroquinone décèlent facilement le $\frac{4}{400}$ ou $\frac{4}{500}$ de milli-

gramme; dans ces dernières conditions, la coloration due à l'hydroquinone tire alors sur le rose ⁽¹⁾.

CONCLUSIONS.

Dans ce travail, nous avons eu pour but d'augmenter le nombre des combinaisons connues du tungstène et, par conséquent, de mieux connaître l'histoire de ce corps simple; nous avons découvert un certain nombre de faits et nous avons isolé quelques composés qui pourront peut-être déterminer, plus exactement, la place que doit prendre ce métal dans la classification.

En résumé :

1° Nous avons fait connaître une nouvelle formation de métal cristallin pur en réduisant le bisulfure de tungstène par l'hydrogène.

2° Nous avons pu obtenir, par l'action de la température du four électrique sur le bisulfure, un métal carburé presque exempt de soufre.

3° Par réduction du minerai, directement par le charbon au four électrique, nous avons préparé une fonte de tungstène qui ne contient plus de manganèse ni de calcium et qui tient 2 à 3 pour 100 de fer, par conséquent elle peut être apte immédiatement aux besoins industriels.

4° Le chlore attaque facilement le bisulfure de tungstène et fournit, par conséquent, un excellent moyen de préparation de l'hexachlorure pur.

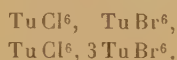
5° Nous avons donné un certain nombre de propriétés nouvelles de l'hexachlorure : nous avons fait voir l'action de l'acide bromhydrique gazeux et liquide, de l'acide iodhydrique gazeux et liquéfié, de l'hydrogène sulfuré

(1) M. A. Carnot a employé cette réaction pour la recherche du tungstène dans les aciers. (A. CARNOT et GOUTAL, *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 75.)

également gazeux et liquide, du phosphure d'hydrogène gazeux et de l'hydrogène arsénié gazeux et liquide.

6° Nous avons préparé facilement le pentabromure de tungstène, cristallisé par un nouveau procédé, et nous avons donné quelques nouvelles propriétés de ce composé.

7° En faisant réagir l'acide bromhydrique liquide sur l'hexachlorure de tungstène, nous n'avons pas pu obtenir l'hexabromure, mais nous avons isolé deux chlorobromures : l'hexachlorobromure et l'hexatribromochlorure



8° L'acide iodhydrique gazeux sec agit sur l'hexachlorure au dessous de 500° pour donner facilement le biiodure Tu I^2 ; nous avons étudié les propriétés de ce corps et nous avons montré pourquoi von Boreh n'avait pu l'obtenir en partant également du chlorure et du gaz iodhydrique.

9° Nous avons fait voir que si l'on employait l'acide iodhydrique liquide, on obtenait, en tube scellé, le tétraiodure Tu I^4 ; nous avons fait l'étude complète de cet iodure.

10° Nous avons donné les propriétés du bisulfure de tungstène et nous avons légèrement modifié le procédé que M. Riche avait donné pour sa préparation.

11° L'action de la chaleur nous a montré que jusqu'à 1400° ce bisulfure est indécomposable, mais qu'à la haute température du four électrique il perd du soufre, d'une manière continue; sans donner de composé inférieur.

L'action de l'hydrogène nous a montré qu'il en était bien ainsi.

12° Nous avons pu préparer, en faisant réagir l'hydrogène sulfuré liquide sur l'hexachlorure, un chlorosulfure; c'est le premier composé de ce genre obtenu.

13° Nous avons obtenu un nouveau phosphure de tung-

stène amorphe, mais défini, TuP^2 , et nous avons étudié ses propriétés.

14° Elles nous ont conduit à un autre phosphore cristallisé TuP ; nous avons donné la préparation et les propriétés de ce corps.

15° L'action de l'hydrogène arsénié gazeux sur l'hexachlorure de tungstène nous a permis d'isoler un arséniure $TuAs^2$; liquéfié en tube scellé, il donne un chloroarséniure Tu^2AsCl^0 .

16° Nous avons indiqué des méthodes de séparation du tungstène d'avec le chlore, le brome, le soufre, le phosphore, l'arsenic.

17° Enfin, nous avons indiqué également un caractère qualitatif extrêmement sensible.

Vu et approuvé :

Paris, le 8 décembre 1900.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 8 décembre 1900.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Chaleur spécifique du tungstène.

Vu et approuvé :

Paris, le 8 décembre 1900.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 8 décembre 1900.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
29585 Quai des Grands-Augustins, 55.
